

证 明

REC'D 10 SEP 2003

WIPO PCT

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 12 30

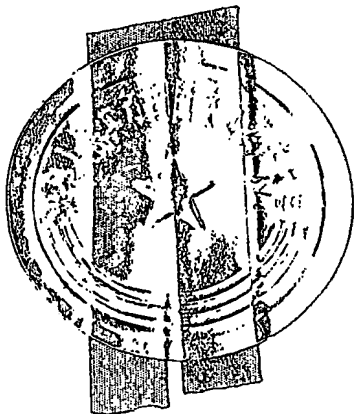
申 请 号： 02 1 59935.1

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 制作高温超导器件的表面改性方法

申 请 人： 清华大学

发明人或设计人： 韩征和； 王三胜； 吴铠； 刘梦林



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 崇 川

2003 年 8 月 12 日

权 利 要 求 书

1、制作高温超导器件的表面改性方法, 含有采用载能粒子束轰击预先形成的材料表面的步骤, 其特征在于: 用于增加材料表面的平整度, 改变被加工材料的组织结构的载能粒子束能量在 5-50000eV, 入射角在 5-85 度。

2、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 对于 MgO 材料所使用的粒子束的入射角是 35-85 度。

3、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 对于 CeO₂ 材料所使用的粒子束的入射角是 45-85 度。

4、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 对于冷轧 Ni 基片材料, 所使用的粒子束的入射角在 10-80 度之间。

5、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 对于 YBCO 材料所使用的粒子束的入射角是 5-85 度之间。

6、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述的材料是下述各种金属的任何一种: Ni、NiO、Ni 合金、Cu、Cu 合金、Ag、Ag 合金、Fe、Fe 合金、Mg、Mg 合金, 合金材料的纯度优于 99%, 金属合金的合金组份至少是 0.01wt. %。

7、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述的材料是下述各种半导体材料的任何一种: Si、Ge、GaAs、InP、InAs、InGaAs、CdS、GaN、InGaN、GaSb、InSb。

8、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述的材料是下述氧化物材料中的任何一种: SrTiO₃、LaAlO₃、Y₂O₃、RuO₂、CeO₂、MgO、ZrO₂、SiO₂、Al₂O₃、钇稳定氧化锆 (YSZ)。

9、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述的材料是下述超导材料中的任何一种: YBa₂Cu₃O_{7-δ} (0<δ<0.5)、REZ₂Cu₃O_{7-δ} (RE 是稀土元素, Z 是碱性稀土元素, 0<δ<0.5)、Bi-Sr-Ca-Cu-O, TI-Ba-Ca-Cu-O。

10、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 材料的改性是体的、或表面的、或内部的。

11、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述材料的表面是单晶的、非晶的, 或者是多晶结构。

12、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述材料表面可以是抛光过的, 也可以是未经抛光的。

13、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述的材料是超导器件制作过程中预先形成的基底、或过渡层、或超导层, 或者是基底、过渡层和超

导层这三者的任意组合。

14、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：所述的粒子束是等离子体，或离子束，或含有 O_2 和 Ar、或 N_2 和 O_2 、或 H_2 和 Ar 的荷电离子的离子束流中的任何一种离子束流。

5 15、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：所述的载能粒子束能量是 5-50000eV。

16、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：有时，对所述的材料进行粒子束轰击后，要对所得样品进行退火处理，退火温度在 100-1500℃之间。

10 17、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：所述的金属合金的合金组分，在优先情况下，至少为 0.1wt%。

15

20

说明书

制作高温超导器件的表面改性方法

5 技术领域

一种制作高温超导器件的表面改性方法，涉及高温超导器件的制作方法，尤其涉及一种最终可提高器件超导性能的载能粒子束表面改性方法。

背景技术

10 高温超导器件发展至今已取得了令人瞩目的成果。现在，以铜氧化物粉末装管技术(OPIT)为特征的铋(Bi)系线材已经成功实现了产业化，千米级线材可以在世界范围内从几个公司方便得到。这种技术是先把材料压制成型，然后在高温下烧结、生长，但最终产品的表面常常比较粗糙，还可能存在孔洞、空隙和裂纹等缺陷，从而降低其超导性能。

与此同时，具有良好高场性能的YBCO高温超导覆膜导体研究也取得了重要成就。采用真空技术生长在单晶基底上的高温超导覆膜导体已经获得了有限的电子学应用，如高温超导滤波器制作。然而，采用的单晶基底却并不适合于大规模的导体应用领域，如电力传输、磁能
15 存储、电动机等等，为此通常采用金属基底。由于金属基底通常不具有和单晶基底一样满足超导膜外延生长所要求的双轴取向度，在超导薄膜外延生长前，通常在金属基底上预先生成一层或多层中间过渡层。以便建立起适合超导膜外延生长的双轴织构和阻止金属基底原子向超导膜的扩散（会损害超导膜的性能）。这样高温超导器件中的高温超导薄膜通常是一种多层
20 结构，其中包括基底、中间过渡层（阻挡层）和高温超导膜本身。

影响高温超导薄膜超导性能的首先是超导膜本身的质量，其中包括膜的平整度、外延取向、缺陷分布及晶界性质，并且随着膜厚度的增加，超导膜的表面变粗糙，取向发生改变，从而影响后续膜或多层膜的生长；其次是基底和阻挡层的质量，由于高温超导膜的织构通常是通过基底和阻挡层“传递”形成，所以提高基底和阻挡层的平整度和织构有利于改善整个
25 高温超导薄膜的超导性能。另外一种可能的方案是外延超导膜的织构由阻挡层来提供，而不管基底的织构和表面状况，显然，此时阻挡层的织构和表面质量变得尤为重要。因此，在制备高温超导器件的过程中控制材料表面的平整度和组织结构对制成高质量的高温超导器件具有非常关键的作用。

目前，制备YBCO高温超导材料的工艺有很多，主要分为两大类：一类是真空工艺，主要
30 有离子束辅助沉积法(IBAD)、轧制辅助双轴织构法(RABiTS)、修饰偏正溅射法(MBS)、倾斜基底沉积法(ISD)、脉冲激光沉积法(PLD)、溅射法、电子束蒸发法(e-beam evaporation)和金属有机化学气相沉积法(MOCVD)等；已经提出了几种方案用于促进在不能提供外延模板(template)的衬底上双轴取向晶体的生长。一种方案是倾斜基底沉积法(ISD)。这种方法

不需要织构的基底，通过调整基底与气相源轴线的倾角，获得双轴取向的缓冲层生长。但为了获得要求的双轴取向度，需要沉积一层厚膜（对于YSZ，大约 $1\mu\text{m}$ ）。另外一种在柔性金属基带上制备超导带的方法是离子束辅助沉积法（IBAD）。IBAD工艺在薄膜沉积的同时，采用一束倾斜的离子束对沉积膜进行轰击，从而获得双轴取向的阻挡层。这个工艺的优点是几乎可以在任何基底上形成要求的双轴取向阻挡层。但与此同时，与ISD一样，为了获得要求的双轴取向度，也需要沉积厚的薄膜。但IBAD工艺的低沉积速率，使得这种技术不适合于实际的工业应用。另外一种方法是轧制辅助双轴织构法（RABiTS）。这种工艺采用金属轧制和热退火技术直接在金属基带上诱发双轴取向，但热处理过程中一般需要较高的温度（对于Ni，是 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ）和较长的处理时间（对于Ni，可长达10小时），而且热处理结束后，金属的表面都比较粗糙，需要额外的电化学抛光处理，这些对于实际的应用都形成了困难。

总体来说，真空方法的优点是形成的材料具有较好的平整度和织构，缺陷少，临界电流密度 J_c 高，其缺点是生产成本较高，生产效率较低，这样就难以实现大规模的导体应用，如电力传输、磁能存储、电动机等。

另一类是非真空工艺。制备高温超导覆膜导体的非真空方法一般包括溶胶凝胶法（sol-gel）、气溶胶/喷雾热分解法（Aerosols/spray pyrolysis）、金属有机物沉积法（MOD）、电泳法（electrophoresis）、液相外延法和丝网印刷法等。与真空方法的高生产成本、低生产效率相比，非真空工艺的特点是容易操作、生产周期短、成本低廉，更加适合于大规模工业化生产。

下面简要介绍几种非真空方法：

（1）溶胶-凝胶法

美国专利（US6, 235, 402）等提出溶胶-凝胶法，它是采用浸蘸涂覆工艺使溶解了预制粉的溶液形成薄膜，然后进行烘干和热处理，其典型的工艺流程如下：

①sol的制备——先驱母料（一般为硝酸盐、醇盐、乙酸盐等）的溶解；

②gel的制备——蒸发溶液去除大部分溶剂，再溶解形成gel；

③浸涂（dip coating）或旋涂（spin coating）；

④加热分解、氧化以形成所需的膜。

溶胶凝胶工艺成本低廉、快速高效，并且杂质含量少、成分均匀、制备温度低，能够适合大规模生产，是一种简单的制备工艺。但凝胶热处理过程中易产生沉积，所制备的薄膜表面较粗糙，存在孔洞、裂纹以及第二相等缺陷。目前利用此法制备的高温超导膜的承载电流还不能满足工业应用的要求。

（2）气溶胶/喷雾热分解法

美国专利（US6, 261, 704）提出气溶胶/喷雾热分解法，该法的基本工艺是先将铜酸盐类（一般为硝酸盐、醇盐、乙酸盐等）按比例溶解于硝酸水溶液中，然后将它制成气溶胶，用

喷雾装置将该气溶胶喷到已加热到一定温度的衬底上 (Ni、Al、Cu 等衬底), 喷雾后的样品放到区熔炉中进行区熔处理, 最后在特定气氛下进行烧结。

该法需要特殊的喷雾装置, 使其成本较其他非真空工艺高, 并且所制备的薄膜表面一般较粗糙, 膜中存在缺陷。目前利用此法所制备的高温超导薄膜还难以实用化。

5 (3) 金属有机物沉积法

金属有机物沉积工艺, P. C. McIntyre, Journal of Applied Physics, 71(4), 1868(1992) 是一种从液相溶液中形成均匀薄膜的方法。一般工艺流程为将醋酸盐化合物按照严格的化学计量比溶于先驱母料中, 然后把该溶液溶于有机溶剂中, 把制备好的溶液通过浸涂或旋涂沉积在光滑的衬底表面上, 最后在高温下经干燥、充氧处理得到所需的材料。该工艺一般以 10 SrTiO_3 、 LaAlO_3 或蓝宝石单晶为衬底材料。

该法具有沉积过程短、成本低等优点, 并且易于控制最终产物成分, 可在不规则衬底上形膜, 适合于大规模生产。但是, 利用 MOD 法很难制成工业所需的厚膜, 易产生沉积物, 制备的薄膜表面通常较粗糙, 薄膜中存在缺陷。

(4) 电泳沉积法

15 该方法 L. D. Woolf etc, Applied Physics Letter, 58(5), 543(1991) 是采用电化学的方法, 利用电场将悬浮在溶液中的带电预制粉沉积在衬底表面。它的一般工艺流程为: 将预制粉溶解在丙酮中制成悬浮体, 然后将覆银的氧化铝平板做阴极基底, 把不锈钢丝网浸于悬浮体中制成阳极, 在悬浮体中放入添加剂并加上一定的电极电压进行覆膜。

20 该法具有沉积速率高、操作简单等优点, 但所制备的薄膜的微观结构较差, 表面较粗糙, 薄膜中存在缺陷, 致密度很低, 其成分不易控制, 使得所达到的临界电流密度较低, 难以满足工业应用要求。

(5) 液相外延法

美国专利 (US6, 008, 162) 提出液相外延法, 即在高温下将 BaO-CuO 熔融氧化物采用顶端籽晶熔融生长法制备出性能良好的超导膜。

25 该法可在常压下形成薄膜, 且膜的化学计量比精确、生长速度快、结晶度高。该法的缺点是所制备的薄膜一般微观结构较差, 表面较粗糙, 薄膜中存在缺陷和大角晶粒间界, 并且, 需要较高的工作温度, 不仅增加了成本, 而且在溶液和衬底材料之间很容易产生化学反应, 使材料的性能下降。

(6) 丝网印刷

30 该方法是将预制粉和适当的粘合剂 (如聚乙烯醇) 充分混合, 配以溶剂, 制成具有一定流动性的浆液, 使其通过特定形状的网筛并刷在衬底 (如 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等) 的某一特定区域, 形成印刷电路, 最后烘干烧结, 形成所需的薄膜。

该工艺效率高、成本低, 但微观结构较差, 制备的薄膜表面较粗糙, 薄膜中存在缺陷和

大角晶粒间界。目前所达到的临界电流密度太低，77K 零场条件下只有 $100-1000\text{A}/\text{cm}^2$ 。

值得一提的是，最近，美国专利 (US20,073,918) 提出了一种用于获得或增强衬底双轴织构的方法，采用粒子束轰击预先形成的非单晶材料表面，在被轰击材料表面层 (1-100nm) 获得良好的双轴织构，作为后续外延生长薄膜的模板，采用的粒子束能量范围在 10-20000eV，初步的结果表明：与未经过改性的非晶 YSZ 材料相比，采用 300eV 的 Ar^+ 轰击，在表面层 (1-2nm) 获得了织构的成核层，随后在改性的 YSZ 表面上获得了良好 c 轴取向的 YBCO 生长。

发明内容

基于以上情况，本发明提出一种制作高温超导器件的表面改性方法，该方法采用载能粒子束轰击预先形成的材料表面，可减小或消除被加工表面的不规则状态和缺陷，增加表面的平整度，改变被加工物质的组织结构（如织构或内部缺陷），从而最终提高器件的超导性能。

本发明中所指的表面平整度包括宏观和微观两个方面，即满足大面积均匀和微观平整。

所指的材料织构是指这样一种情况，一根轴平行于由 x 轴和 y 轴所确定的平面法线 (z 轴)，一根轴平行于 x 轴和 y 轴所确定的平面内的一根轴线。形成所谓的“双轴织构”。

本发明中指出的粒子束轰击以后形成的体材料结构，是指为了达到预期的超导性能，而设计实现的结构。实际材料的改性层可以是体的，也可以是表面的，或者是内部的。

粒子束轰击后形成的内部缺陷，是指为了达到一定的超导性能，如提高磁通钉扎性能，而有意引入的线形位错、点缺陷等。

本发明的特征在于：用于增加材料表面的平整度，改变被加工材料的组织结构（织构或内部缺陷）的载能粒子束能量在 5-50000eV，入射角在 5-85 度。对于 MgO 材料所使用的粒子束的入射角是 35-85 度。对于 CeO_2 材料所使用的粒子束的入射角是 45-85 度。对于冷轧 Ni 基片材料，所使用的粒子束的入射角在 5-85 度之间。对于 YBCO 材料所使用的粒子束的入射角是 5-85 度之间。所述的材料是下述各种金属的任何一种：Ni、NiO、Ni 合金、Cu、Cu 合金、Ag、Ag 合金、Fe、Fe 合金、Mg、Mg 合金，合金材料的纯度优于 99%，金属合金的合金成份至少是 0.01wt. %。所述的材料是下述各种半导体材料的任何一种：Si、Ge、GaAs、InP、InAs、InGaAs、CdS、GaN、InGaN、GaSb、InSb。所述的材料是下述氧化物材料中的任何一种： SrTiO_3 、 LaAlO_3 、 Y_2O_3 、 RuO_2 、 CeO_2 、MgO、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、钇稳定氧化锆 (YSZ)。所述的材料是下述超导材料中的任何一种： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$)、 $\text{REZ}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE 是稀土元素，Z 是碱性稀土元素， $0 < \delta < 0.5$)、Bi-Sr-Ca-Cu-O，Ti-Ba-Ca-Cu-O。材料的改性是体的、或表面的、或内部的。所述材料的表面是单晶的、非晶的，或者是多晶结构。所述材料表面可以是抛光过的，也可以是未经抛光的。所述的材料是超导器件制作过程中预先形成的基底、或过渡层、或超导层，或者是基底、过渡层和超导层这三者的任意组合。所述的粒子束是等离子体，或离子束，或含有 O_2 和 Ar、或 N_2 和 O_2 、或 H_2 和 Ar 的荷电离子的离子束流中的任何一种离子束

流。所述的载能粒子束能量是 5-50000eV。有时, 对所述的材料进行粒子束轰击后, 要对所得样品进行退火处理, 退火温度在 100-1500℃之间。所述的金属合金的合金组分, 在优先情况下, 至少为 0.1wt%。

这种新的离子表面改性方法。通过选择适当的工艺条件, 利用离子轰击材料表面, 改善其表面组织结构, 使材料的表面平整, 致密度高, 同时形成所需的体材料结构, 对于后续外延膜的生长提供一个相对“完美”的模板。本发明具有以下优点: 工艺简单、易于操作, 而且对材料的表面平整度和结构有很大的改变。

附图说明

图 1 为利用离子束溅射方法对薄膜进行表面改性的装置示意图。

图 2 为利用等离子体溅射方法对薄膜进行表面改性的装置示意图。

图 3 为一种高温超导覆膜导体的截面示意图。

图 4 为实施例一的冷轧 Ni 带的典型 x 射线 $\theta-2\theta$ 衍射曲线, 其中 θ 为某个晶面的布拉格衍射角。Intensity 表示 x 射线衍射强度。

图 5 为实施例一的经过离子束轰击以后 Ni 片的典型 x 射线 $\theta-2\theta$ 衍射曲线。

图 6 为实施例一的经过离子束轰击以后 Ni 片的典型 x 射线摇摆曲线。

图 7 为实施例一的是 Ni 片经过离子束沿不同入射角轰击以后 (200) 衍射峰的全高半宽 (FWHM) 变化。

具体实施方式

实施例 1

利用离子束轰击对冷轧 Ni 基片进行离子表面改性。

反应室的装置示意图如图 1, 其中 1 为轰击离子源, 2 为样品, 是清洁的轧制 Ni 基片, 3 为样品架。反应室的本底气压为 6×10^{-4} Pa。

实验中冷轧 Ni 基片的厚度在 75-120 μ m, 采用 1200 eV, 60mA 的 Ar^+ 离子束沿不同入射角轰击。结果表明: 离子束轰击获得了 (100) 择优取向的双轴织构 Ni 基片。

图 4 给出的是冷轧 Ni 带的典型 x 射线 $\theta-2\theta$ 衍射曲线, 可以看出晶粒的随机取向, 既有 (200) 衍射峰, 也有 (111) 和 (220) 衍射峰。

图 5 给出的是 Ni 片经过离子束沿 45° 入射角轰击以后的 x 射线 $\theta-2\theta$ 衍射曲线, 可以看出此时 Ni 片已经变成了沿 (100) 择优取向的双轴织构。

图 6 给出的是图 5 样品的 x 射线摇摆曲线, 可以看出 Ni 片的面间取向优于 5.9°。

图 7 给出的是 Ni 片经过离子束沿不同入射角轰击以后 (200) 衍射峰的全高半宽 (FWHM) 变化, 显示出轰击效果的离子束沟道效应。

实施例 2

用等离子体溅射法对 LaAlO_3 薄膜进行离子表面改性

在清洁的具有双轴织构的 Ni 带上用非真空工艺的方法沉积出具有双轴织构的 LaAlO_3 缓冲层膜，将这样制得的样品放入具有高真空的反应室中，进行等离子体溅射，其反应室的装置示意图如图 2，其中 4 为样品，5 为样品架，6 为电极，7 为真空腔壁，反应室的本底真空为 10^{-3} – 10^{-4} Pa，在电极两端加上 400–600V 的电压，然后冲入氩气并辉光，等离子体的功率在 13.65MHz 时为 75W，辉光的时间为 1min。在经过改性的薄膜 LaAlO_3 上生长 YBCO 薄膜，并且在其上加上钝化层和保护层，获得的高温超导覆膜导体的截面示意图如图 3，其中 8 为具有双轴织构的 Ni 衬底，9 为 LaAlO_3 缓冲层，10 为离子改性后的表面层，11 为 YBCO 薄膜，12 为钝化层，13 为保护层，该导体具有较高的超导性能。

实施例 3

利用离子束轰击对 YBCO 薄膜进行离子表面改性

反应室的装置示意图如图 1，其中 1 为轰击离子源，2 为样品，是清洁的 YBCO 薄膜，3 为样品架。反应室的本底气压为 6×10^{-4} Pa，用 60mA、450eV 的 Ar^+ 离子束以 5–85 度入射角轰击，系统的同步摇摆实现离子束在平台的机械扫描。结果表明，离子束溅射提高了 YBCO 块材表面的平整度和致密度，减少了表面裂纹。

虽然这儿讲到的只是一束粒子束，可实际的加工工艺中可能同时包含两束或者多数粒子束同时轰击材料表面。例如，为了同时获得被加工材料的表面平整度和双轴织构，可以采用束流之间合适的配置来达到。另外，在实际的加工工艺中，离子束流相对于被轰击物质可以相对运动，从而实现物质表面的“扫描”（Scan），这可以通过离子源或者被轰击物质的运动来完成。

当粒子束轰击的同时，整个结构的温度需要保持在一定的范围。温度范围的优选原则是，当粒子束轰击的同时，不至于由于温度效应引起期望结构的改变。更优选的原则是，在粒子束轰击的同时，所选温度足以通过热退火消除结构缺陷。

另外，当粒子束轰击的同时，要根据实际的需要选择适当的环境气氛和系统压力。例如，当用离子束轰击 YBCO 薄膜表面时，氧原子被择优溅射，则应该在系统中通入一定氧分压的气体，以便补充溅射掉氧原子而留下的氧空位。

本发明还包括下列步骤，如果粒子束轰击以后的材料表面达不到预期的材料织构，或者达不到预期的超导性能，有时对进行粒子束轰击以后的样品进行退火处理，退火温度范围在 100–1500℃。

说明书附图

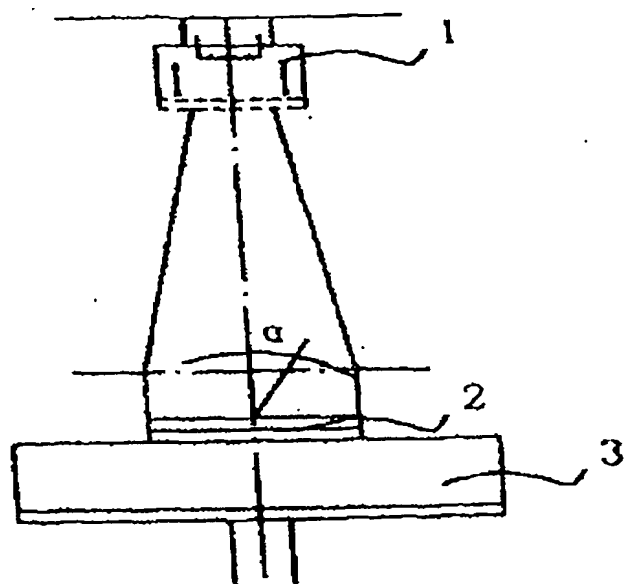


图 1

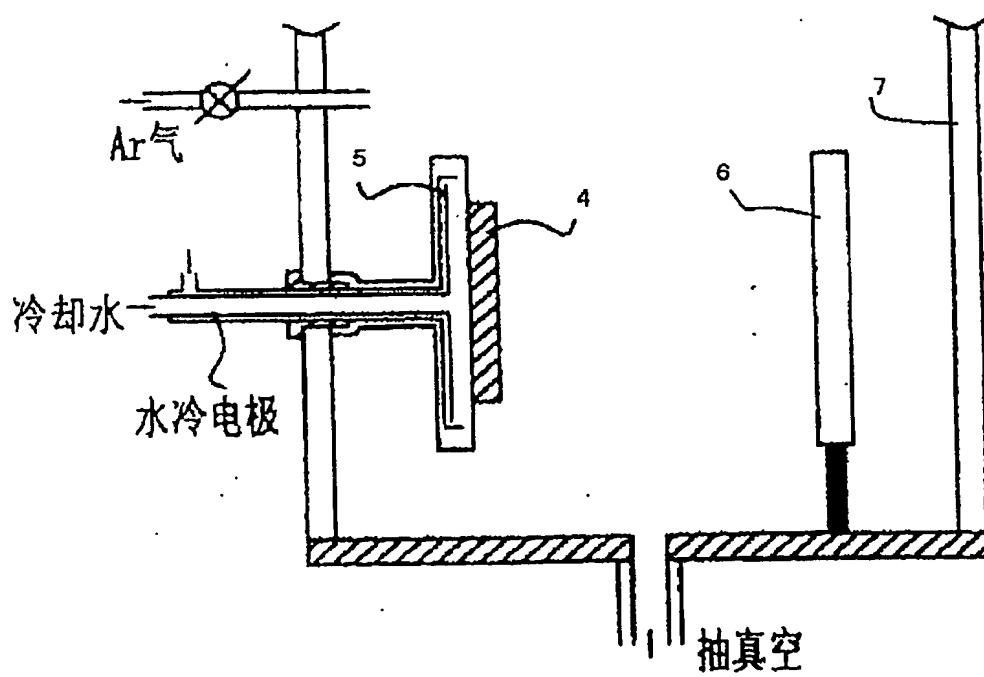


图 2

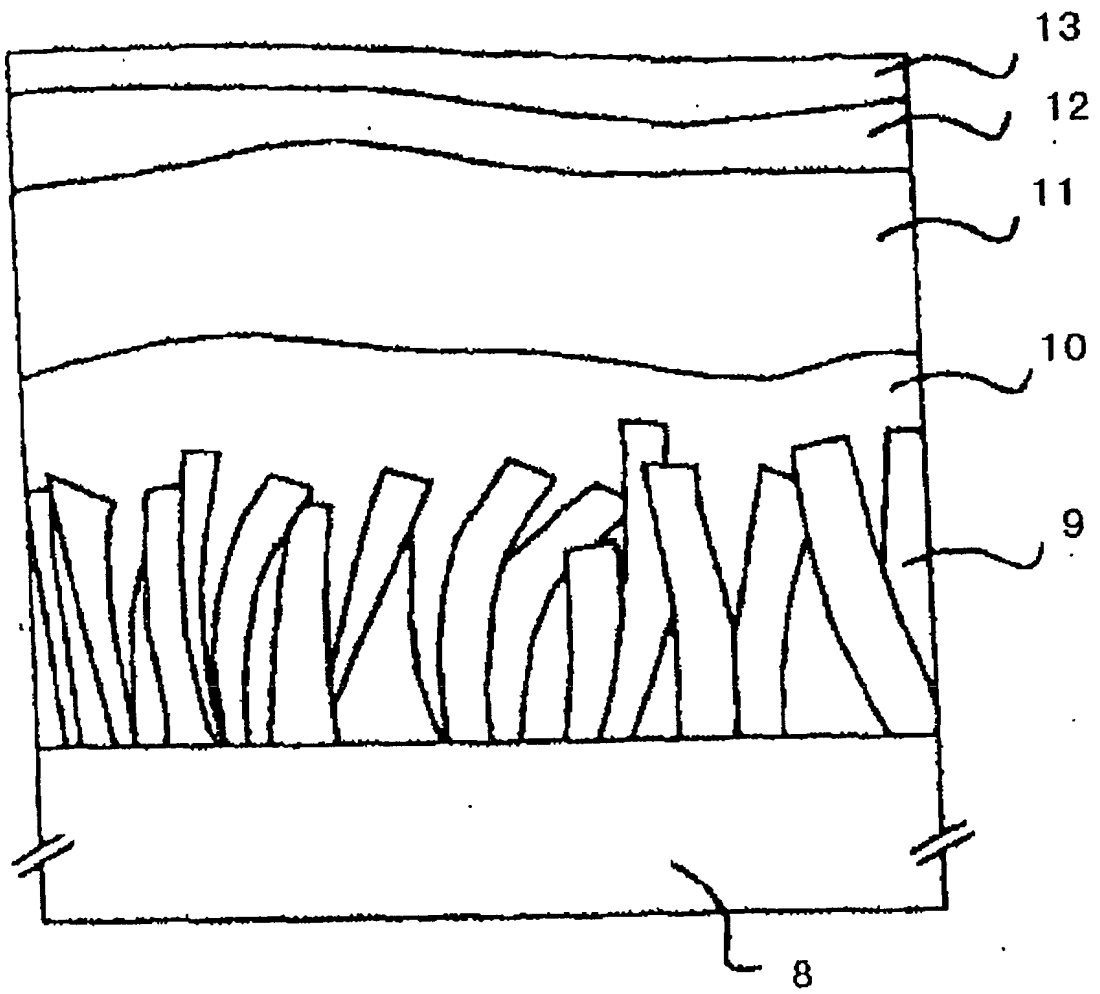


图 3

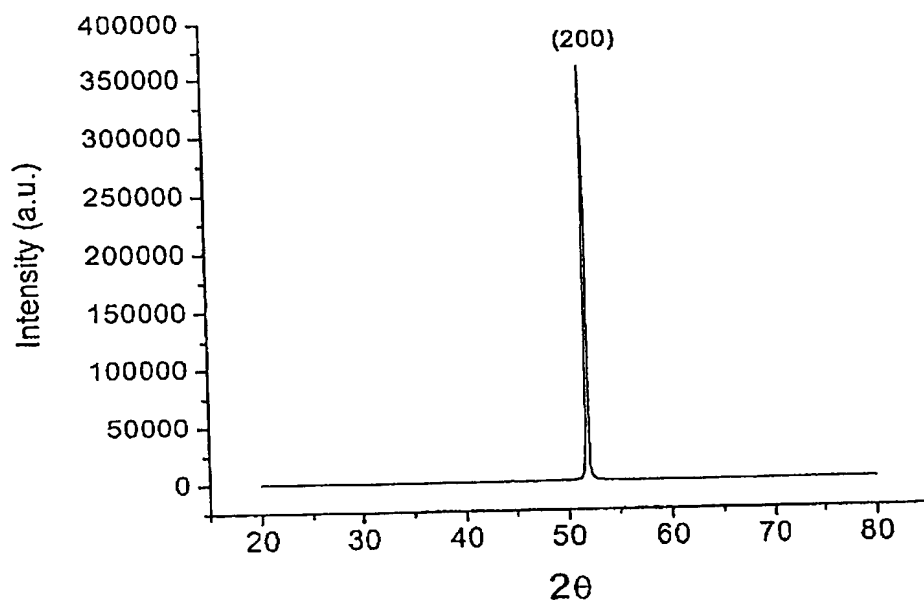


图 4

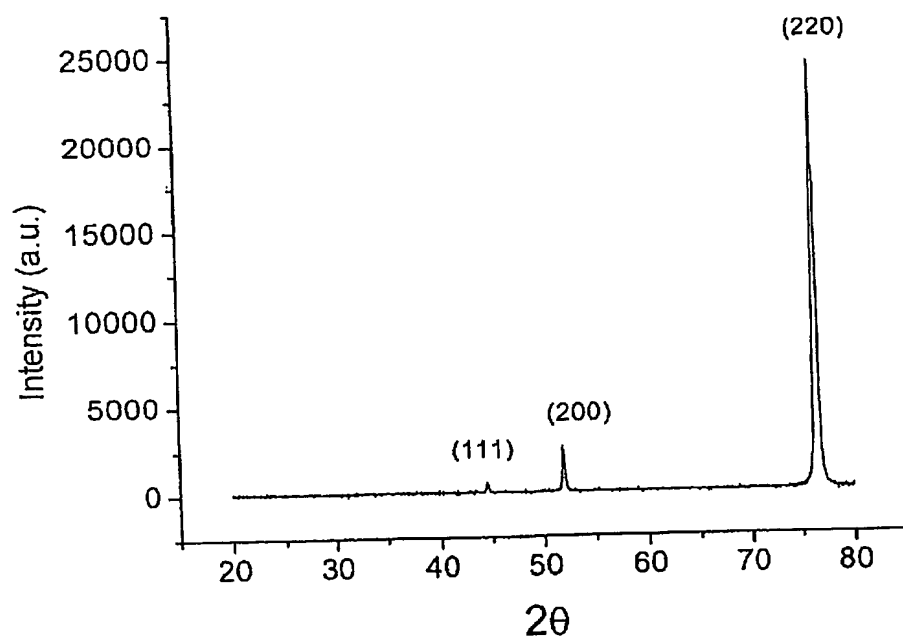


图 5

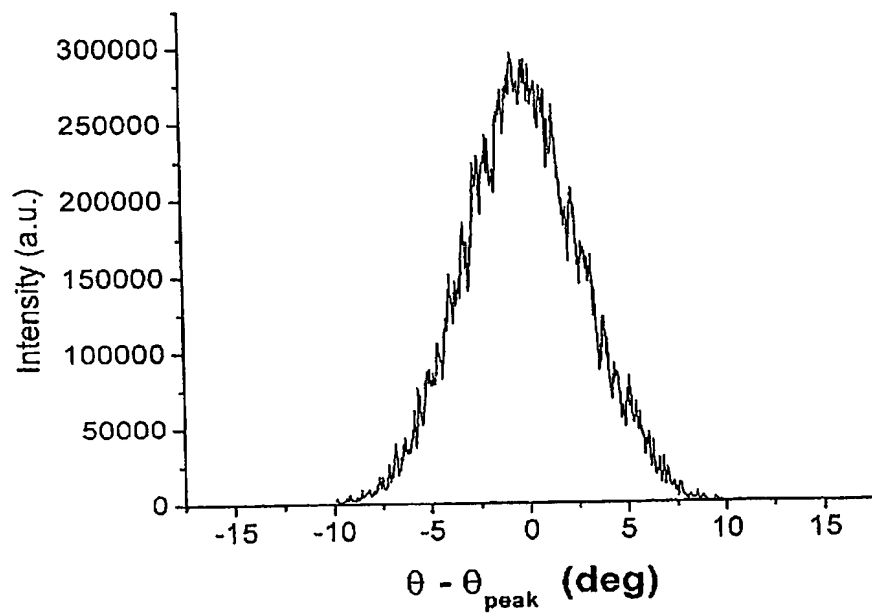


图 6

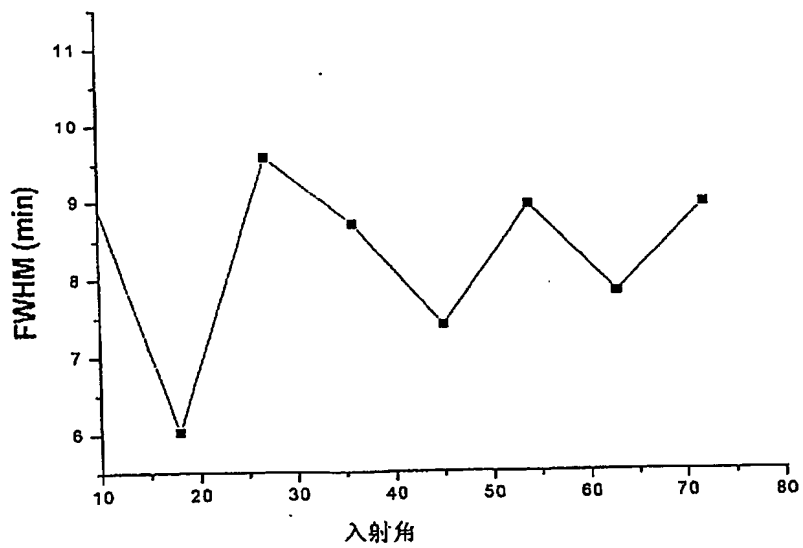


图 7